

4, 880, 867



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 256 540
A2

3

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 87111840.2

Int. Cl.⁴ C09D 3/49, C08G 18/08

Anmeldetag: 15.08.87

Priorität: 19.08.86 DE 3626125

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.02.88 Patentblatt: 58/08

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

Anmelder: Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
D-5600 Wuppertal 2(DE)

Erfinder: Gölbel, Armin, Dipl.-Ing.
Osterröder-Strasse 27
D-5600 Wuppertal 2(DE)
Erfinder: Gräff, Knut, Chemie-Ing. grad.
in der Marpe 35
D-4321 Hattingen(DE)
Erfinder: Meler, Hans-Ulrich, Dr., Dipl.-Chem.
Hegel-Strasse 10
D-4300 Essen 18(DE)
Erfinder: Patzschke, Hans Peter, Dr., Chem.
Am Heckendorn 71
D-5600 Wuppertal 2(DE)

Vertreter: Türk, Gille, Hrsbel
Bruckner Strasse 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

Wässriges Überzugsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung.

Beschrieben wird ein wässriges Überzugsmittel, das ein filmbildendes Material auf der Basis von wasserverdünnbaren Bindemitteln enthält. Die Bindemittel enthalten ein Gemisch aus 80 bis 40 Gew.-% hydroxygruppenhaltigem Polymerisatbratz mit einer zahlenmittleren Molmasse von 10 000 bis 500 000, einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +150°C, einer Säurezahl von 0 bis 80, einer Hydroxylzahl von 80 bis 250 und einer Viskosität von 5 bis 100 Poise und 10 bis 80 Gew.-% Polyurethandisperion sowie Pigmente und gegebenenfalls übliche Lösemittel, Hilfs- und Zusatzstoffe. Beschrieben werden auch das Verfahren zur Herstellung des Überzugsmittels und dessen Verwendung zur Herstellung von Überzügen.

EP 0 256 540 A2

Xerox Copy Centre

Wäriges Überzugsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft wärige nichtvergilbende Überzugsmittel bzw. Beschichtungsmassen, die zum Beispiel für Decklacke brauchbar sind. Sie können als wasserverdünnbare Uni- oder Metallbassecoats eingesetzt und üblicherweise mit einem wasserverdünnbaren oder in organischen Lösungsmitteln gelösten Klarlack überspritzt werden. Die Bindemittel sind als Industrielacke besonders z.B. in der Autoindustrie einsetzbar. Sie führen zur Überzüge, die neben einem guten optischen Effekt und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften störungsfrei durch elektrostatisches Verspritzen z.B. mit Hochdruckspritzgeräten aufgetragen werden können. Sie sind außerdem für Reparaturzwecke geeignet, da sie schon nach Härten bei niedrigen Temperaturen, wie 80°C, zu ausgezeichneten Eigenschaften führen.

Übliche wasserverdünnbare Polyacrylateharze haben eine vergleichsweise niedrige Molmasse und enthalten eine Reihe von hydrophilen Gruppen. Durch Zusatz von Neutralisationsmitteln entstehen Polycarbonätsalze, die in Wasser löslich oder mit Wasser verdünnbar sind. Diese Harze müssen mit Vernetzungsmitteln wie Melaminharzen und/oder blockierten Polyisocyanaten durch erhöhte Temperaturen vernetzt werden. Diese Reaktionen laufen unter 100°C so langsam, daß die Filme bei Feuchtigkeitsbeanspruchung Haftungsverluste zum Untergrund oder Blasen an der Oberfläche zeigen.

Harze mit höherer Molmasse werden durch Emulsionspolymerisation in wärigem Medium hergestellt. Durch den Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln oder Emulgatoren entstehen Probleme in der Wasserbeständigkeit der Filme. Durch ihre leichte Koagulierbarkeit treten Schwierigkeiten bei der elektrostatischen Verspritzbarkeit auf.

In der DE-OS 28 80 861 werden wasserverdünnbare Bindemittelsysteme beschrieben, die Polymereinketten enthalten, die in nichtwässrigen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich sind. Sie werden mit Hilfe von polymeren sterischen Dispersionsstabilisatoren durch Polymerisation in nichtwässrigen Lösungsmitteln hergestellt und anschließend in das wässrige Medium übergeführt. Dieser Umwandlungsprozeß ist sehr aufwendig und störanfällig, weil durch Schwankungen im Herstellungsprozeß die Wirkung des Dispersionsstabilisators beeinträchtigt wird. In der EP-A-38127 werden diese Bindemittel zur Herstellung von Metallbassecoats verwendet, wobei die Aluminium-Plättchen bzw. Pigmente mit Hilfe eines Melaminharzes in den Lack eingebracht werden.

In der DE-PS 27 36 542 werden Grundierungen für Metallspulen auf der Basis von Acrylatharz-Polyurethan-Dispersionen beschrieben. Spezielle Acrylatharze, die auf die Erfordernisse von Metallbassecoats abgestimmt sind, werden nicht genannt. In der DE-OS 23 63 307 wird die Emulsionspolymerisation von Vinylmonomeren in Polyurethan-Dispersionen beschrieben. Bei den Vinylmonomeren kann es sich um Acrylatester handeln; der Einsatz von freie Carboxylgruppen enthaltenden Vinylmonomeren wird nicht genannt. Ein Hinweis auf spezielle Erfordernisse für Metallbassecoats ist auch hier nicht zu entnehmen. Die bei der Emulsionspolymerisation erhaltenen Produkte mit hoher Molmasse werden als modifizierte Polyurethankautschuke verwendet.

In der DE-OS 32 10 051 werden wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen zur Herstellung von Metallbassecoats verwendet. Sie ergaben im allgemeinen zu weiche Filme, so daß sie mit Melaminharzen vernetzt werden müssen. Dadurch wird es schwer, bei niedrigen Temperaturen, die für Reparaturen notwendig sind, noch geeignete wasserbeständige Filmeigenschaften zu bekommen. Die elektrostatische Verspritzbarkeit stößt ebenfalls auf Schwierigkeiten.

Es bestand daher die Aufgabe, ein weitgehend physikalisch trocknendes Bindemittelsystem bereitzustellen, das die vorstehenden Nachteile nicht aufweist.

Überraschenderweise wurde dieses Problem durch folgende Bindemittelkombination gelöst, die in dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten ist, und ein Gemisch darstellt aus

A) 90 bis 40 Gew.-% hydroxylgruppenhaltigem Polymerisat mit

a) einer zahlenmittleren Molmasse von 10 000 bis 800 000,

b) einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +150°C,

c) einer Säurezahl von 0 bis 80 (mgKOH pro g Festharz),

d) einer Hydroxylzahl von 60 bis 250 (mgKOH pro g Festharz) und

e) einer Viskosität von 5 bis 100 Poes, und

B) 10 bis 60 Gew.-% Polyurethandispersionen, wobei sich die Mengenanteile von A) und B) auf den Festkörperanteil von A) und B) beziehen und ihre Summe stets 100% beträgt, sowie Pigmente und gegebenenfalls übliche Lösungsmittel, Hilfs- und Zusatzstoffe.

Bevorzugt werden eingesetzt
80 bis 80 Gew.-% Komponente A) und
20 bis 40 Gew.-% Komponente B).
Die Komponenten A) und B) sind bevorzugt emul-
gatorfrei. Die Komponente B) ist vorzugsweise eine
herstoffgruppenhaltige Polyurethandispersion. Als
Komponente A) oder B) können auch Gemische
der entsprechenden Harztypen eingesetzt werden.

Bevorzugt weist die Komponente A), das Poly-
merisat, das
erfindungsgemäß
Überzugsmittels eine zahlenmittlere Molmasse von
40 000 bis 200 000 auf. Die zahlenmittlere Mol-
masse wird durch Gelpermeationschromatographie
bezogen auf Polystyrol gemessen. Die obere
Grenze der Molmasse liegt bevorzugt bei 2 000
000, insbesondere bei 1 000 000. Es liegen bevor-
zugt praktisch keine wasserlöslichen Mikroge-
tellen vor. Die Glasübergangstemperatur liegt
bevorzugt bei +15 bis +100°C und besonders bevor-
zugt bei +20 bis +50°C. Die
Glasübergangstemperatur errechnet sich aus den
Glasübergangstemperaturen der Homopolymer-
sate.

Die Säurezahl des als Komponente A) verwen-
deten Polymerisates liegt bei 0 bis 80 (mgKOH
pro g Festzehr) und insbesondere bei 5 bis 50. Die
Hydroxylzahl liegt bei 80 bis 250 (umgerechnet in
mgKOH pro g Festzehr), insbesondere bei 80 bis
200.

Die Viskosität der Komponente A) beträgt 5 bis
100 Poise, insbesondere 10 bis 50 Poise, gemessen
in 50%iger Lösung in Butoxyethanol bei 25°C.

Durch die Erfindung wird ein physikalisches
trocknendes Bindemittelsystem für wässrige
Überzugsmittel bereitgestellt, das bzw. die ohne
Koagulationserscheinungen elektrostatisch ver-
spritzbar sind, wozu beispielsweise Hochrotations-
glocken eingesetzt werden können. Man erhält
ausgezeichnete Überzüge. Es hat sich gezeigt, daß
die erhaltenen Überzüge bei forcierter Trocknung
bei Temperaturen in der Größenordnung von bei-
spielsweise 80°C eine Lagerung in Wasser
überstehen, ohne daß Oberflächenstörungen und
Haftungsverluste auftreten. Außerdem eignen sich
die eingesetzten Polymerisate bzw. Polyacryl-
tharze hervorragend als Anreibindemittel für Pig-
mente. Man erhält sowohl mit organischen als auch
mit anorganischen Pigmenten Pasten mit hoher
Transparenz und großer Partikelfeile. Die Pasten
weisen eine gute Lagerstabilität auf. Auf diese Weise
können sowohl Metall-Baselecke als auch Uni-
lacke hergestellt werden, in denen das Anreibin-
demittel zu einem integrierten Bestandteil der
Grundlackformulierung wird. Dies stellt einen
großen Vorteil gegenüber Dispersionen und Emul-
sionen dar, die sich unter anderem wegen man-
gelder Scherestabilität nicht als Anreibeharz eignen
(bei der Dispergierung auf Sand- oder Perimulen

treten hohe Scherkräfte auf), in derartigen Fällen
müßte bisher eigens für die Herstellung von
getönten Metall-Lacken oder Uni-Lacken auf spe-
zielle Anreibindemittel zurückgegriffen wer-
den, die das Eigenschaftsprofil der Lacke mindern.
Die beim Anreiben mit dem erfindungsgemäß ein-
gesetzten Polyacryltharz erhaltenen Tönpasten sin-
gen sich hervorragend zum An- und Belädern von
Metall-Lacken.

Die erfindungsgemäß als Komponente A) ein-
gesetzten Polymerisate sind bevorzugt Poly-
(meth)acryltharze. Sie können ohne Verwendung
von Emulgatoren, Dispersionsstabilisatoren
und/oder Schutzkolloiden mit Hilfe radikalischer Ka-
talytoren in mit Wasser verdünnbaren organi-
schen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 50 bis
180°C hergestellt werden. Es ist wesentlich, daß
eine für eine Lösungspolymerisation hohe mittlere
Molmasse, wie vorstehend angegeben, erreicht
wird, wie es sich auch in der hohen Viskosität der
Lösung zu erkennen gibt.

Eine Steigerung der Viskosität erzielt man bei
Lösungspolymerisationen üblicherweise durch Redu-
ktion der Katalysatormenge, wobei durch den hohen
Lösungsmittelgehalt und der in den Monomeren
vorhandenen Stabilisatoren die Polymerisationsaus-
beute unvollständig wird. Eine bessere Lösung fin-
det sich in der Kombination von höherem Kataly-
satorgehalt mit Zusatz von polyungesättigten Mo-
nomenen. An ihrer Stelle können auch Monomere
mit reaktiven Gruppen eingebaut werden, die während
der Polymerisation untereinander reagieren,
wodurch das polyungesättigte Monomere "in situ"
entsteht. Durch Auswahl geeigneter Säure- und Hy-
droxylzahlen werden sowohl hydrophile Gruppen in
das Molekül eingeführt, daß es nach Neutralisation
mit basischen Verbindungen mit Wasser auf einen
Festkörper von 15 bis 45 Gew.-% verdünnt werden
kann. Bei Einsatz eines Acryltharzes mit einer
niedrigen Säurezahl ist eine hohe Hydroxylzahl
anzuwenden und umgekehrt. So kann beispielsweise
mit einer Säurezahl von 20 und einer Hydroxylzahl
von 150 ein wasserverdünbares Produkt herge-
stellt werden.

Bevorzugt besteht die Zusammensetzung des
Poly(meth)acryltharzes (Komponente A) aus

a) 0 bis 12 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10
Gew.-% α , β -ungesättigten Carbonsäuren,

b) 10 bis 85 Gew.-%, insbesondere 15 bis
50 Gew.-% einpolymerisierbaren, hydroxylgruppen-
haltigen Monomeren, insbesondere ethylenisch
mono-ungesättigten, hydroxylgruppenhaltigen
Monomeren,

c) 0,1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5
Gew.-% besonders bevorzugt 1,0 bis 3 Gew.-%
polyungesättigten Monomeren, insbesondere
ethylenisch polyungesättigten Monomeren und

d) 16 bis 80 Gew.-%, insbesondere 35 bis 65 Gew.-% ungesättigten, insbesondere ethylenisch ungesättigten Monomeren, die außer der ungesättigten Bindung keine weiteren reaktiven Gruppen tragen. Als ethylenisch ungesättigte Monomere kommen praktisch alle radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Frage, wobei jedoch die üblichen Einschränkungen für Copolymerisationen gelten, die durch das Q- und e-Schema nach Alfrey und Price, bzw. die Copolymerisationsparameter vorgegeben sind (vgl. z.B. Brandrup und Immergut, Polymer Handbook, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York (1975)).

Als α,β -ungesättigte Carbonsäuren werden Monomere der allgemeinen Formel



eingesetzt, worin

$R = -H, -COOH, -C_2H_5, -COOC_2H_5, -R'$ = $-H$, oder $-C_2H_5$, $n = 1$ bis 6 bedeuten.

Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, monoalkylester, itaconsäure-monoalkylester. Bevorzugt sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Unter einpolymerisierbaren, hydroxygruppenhaltigen Monomeren werden solche verstanden, die außer einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppe noch mindestens eine Hydroxygruppe an einem C_2 bis C_8 Kohlenstoffgerüst enthalten. Es sind hauptsächlich ungesättigte Veresterungsprodukte der allgemeinen Formel



worin zu den oben angegebenen Bedeutungen noch $R' = -R$ oder $-COOC_2H_5$, $R'' =$ eine lineare oder verzweigte C_2 -Alkylgruppe mit 1 bis 3 OH-Gruppen, und $X = -COO-, -CONH-, -CH_2O-$ oder $-O-$ kommen.

Besonders geeignet sind (Meth)acrylsäure-hydroxyalkylester wie β -Hydroxyethylacrylat, β -Hydroxypropylmethacrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Propylenglykoldimonoacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, Pentaerythritmonomethacrylat, Polypropylenglykolmonoacrylat, oder auch Fumarsäure-dihydroxyalkylester, deren lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Es können jedoch auch N-Hydroxyalkyl(meth)acrylamide oder N-Hydroxyalkyl-fumarsäuremono- oder -diamide, wie N-Hydroxyethyl-acrylamid oder N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid eingesetzt werden. Besonders elastische Eigenschaften sind beim Einsatz eines Reaktionsprodukts von Hydroxyalkyl-(meth)acrylat mit ϵ -Caprolacton zu erhalten. Andere hydroxy-

gruppenhaltige Verbindungen sind Alkohole, Monovinylether von Polyolen, besonders Diolen, wie Monovinylether des Ethylenglykols und Butandiolis, sowie hydroxygruppenhaltige Äthylether oder -ester wie 2,3-Dihydroxypropyl-monoalkylether, Trimethylolpropan-monoalkylether oder 2,3-Dihydroxypropansäure-alkylester. Besonders geeignet sind Hydroxyalkyl(meth)acrylate, z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat.

Die Hydroxygruppen können auch dadurch eingebaut werden, daß carboxygruppenhaltige Copolymerisate mit Alkylloxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, umgesetzt werden.

Unter ethylenisch polyungesättigten Monomeren werden Verbindungen mit mindestens 2 radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen nach der allgemeinen Formel $R-CH=CR'-B-(CH=CR')_m$, $m = 1$ bis 3, bevorzugt ist $m = 1$, verstanden, wobei außer den weiter oben angegebenen Bedeutungen B das allgemeine, tragende chemische Grundgerüst für die reaktive Doppelbindung ist. Beispiele für B sind der o-m- oder p-Phenylrest und Reste der Formel $-X-Alkyl-X'$, worin Alkyl bevorzugt 2 bis 18 C-Atome aufweisen, X und X' gleiche oder verschiedene verbindende Gruppen, z.B. $-O-, -CONH-, -COO-, -NHCOO-$ oder $-NH-CO-NH$ sind. B kann z.B. ein Benzolring wie im Divinylbenzol sein, der gegebenenfalls auch substituiert sein kann wie p-Methyldivinylbenzol oder o-Nonyldivinylbenzol.

Andere geeignete polyungesättigte Monomere sind Reaktionsprodukte aus Polyalkoholen, besonders Diätholen, mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren, wie sie schon definiert sind. Beispiele hierfür sind Ethandiol-diacyrat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandiol-diacyrat, 1,6-Hexandiol-diacyrat, Neopentylglykol-dimethacrylat, Triethylenglykol-dimethacrylat, Polyglykol-400-diacyrat, Glycerin-dimethacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat und/oder Pentaerythrit-triacrylat. Urethan- und amidgruppenhaltige polyfunktionelle Monomere werden hergestellt durch Reaktion von beispielsweise Hexandiolisocyanat oder Methacrylsäure- β -isocyanatoethyl-ester mit Hydroxyethyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure. Beispiele für anders aufgebaute geeignete Verbindungen sind Allylmethacrylat, Diallylphthalat, Butandioldivinylether, Divinylethylennharzstoff, Divinylpropylenharzstoff, Maleinsäurediallylester, Bis-maleinimid, Glyoxal-sacrylamid und/oder das Reaktionsprodukt von Epoxidharz mit (Meth)acrylsäure oder Fumarsäurehalbestern. Bevorzugt wird der Einsatz von difunktionellen ungesättigten Monomeren wie Butandiol-diacyrat oder Hexandiol-diacyrat. Bei Verwendung von Glycidyl-methacrylat und Methacrylsäure entsteht das entsprechende Glycerindimethacrylat automatisch bei der Polymerisation. Die Art und Menge an polyungesättigten Monomeren

Ist mit den Reaktionsbedingungen (Katalysatoren, Reaktionstemperatur, Lösmittel) sorgfältig abzustimmen, um die gewünschte hohe Viskosität ohne Gellierungen zu erhalten.

Die Auswahl der ungesättigten Monomeren, die keine weiteren reaktiven Gruppen enthalten, erfolgt nach den mechanischen und Verträglichkeitseigenschaften. Es werden Acrylsäure-alkylester, Methacrylsäure-alkylester und/oder Maleinsäure- oder Fumarsäure-dialkylester eingesetzt, wobei die Alkylreste aus 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen und in linearer oder verzweigter aliphatischer Kette und/oder als cycloaliphatischer und/oder (alkyl-)aromatischer Rest angeordnet sind. "Harte" Monomere mit einer hohen Glasübergangstemperatur als Polymeres sind beispielsweise Monomere vom Vinyl-o-, m- oder p-Aromaten-Typ wie Styrol, α -substituierte Styrole wie α -Methylstyrol, p-, m- oder p-Alkylstyrole wie Vinyl-toluol oder p-tert-Butylstyrol, halogenierte Vinylbenzole wie o- oder p-Chlorstyrol, Methacrylsäureester mit kurzer Kette wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Dihydrodicyclopentadienylmethacrylat, (Meth)acrylamid und/oder (Meth)acrylnitril. "Weiche" Monomere sind dagegen Acrylsäureester mit einer langen Alkylkette wie n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat. Es können auch ungesättigte Ether wie Ethoxyethylmethacrylat oder Tetrahydrofurfurylacrylat eingesetzt werden. Monomere vom Vinyl-ester-Typ, vorzugsweise Vinyl-ester können bei Einhaltung geeigneter Reaktionsbedingungen teilweise auch verwendet werden. Bevorzugte Monomerkombinationen sind beispielsweise Acrylat- und/oder Methacrylat-Monomere, (Meth)acrylsäure, Hydroxy-alkyl(meth)acrylsäureester als mono- oder/und ungesättigte Verbindungen und Divinylbenzol, Butandiol-diacyrat oder Hexandiol-diacyrat als mehrfach ungesättigte Verbindungen.

Die Copolymerisation erfolgt in bekannter Weise durch Lösungs- oder Emulsionspolymerisation unter Zusatz von radikalischen Initiatoren, sowie gegebenenfalls Molekulargewichtszugabe. Sie erfolgt in einer Flüssigkeit, die für das Monomere ein Lösmittel ist und das gebildete Polymer im Lösungszustand hält. Der Gehalt an Monomeren, bzw. Polymeren beträgt dabei etwa 30 bis 70 Gew.-%. Es wird eine Lösungs- oder Emulsionspolymerisation in organischen Lösmitteln bevorzugt, die mit Wasser verdrängbar sind. Solche Lösmittel sind beispielsweise Ethylenglykol, Ethoxyethanol, Butoxyethanol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Diethylenglykol-dimethylether, Propylenglykol, Ethoxypropenol, Methoxypropenol, Dipropylenglykol-monomethylether, Dipropylenglykol-dimethylether, Diacetonalkohol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Aceton,

Methoxypropen, Dioxan, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon oder ihren Gemischen. Zur Verlaufsverbesserung kann auch teilweise ein nicht-wasserlösliches, hochsiedendes Lösmittel zugesetzt werden wie Hexylenglykol, Phenoxylethanol oder 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3-monoisobutyrate. Im allgemeinen wird das Lösmittel bzw. Lösmittelgemisch bis zur Reaktionstemperatur erwärmt und dann das Monomeregemisch über mehrere Stunden zulaufen gelassen. Um bei Rückflusstemperatur arbeiten zu können, wird der Initiator auf die Siedetemperatur des Lösmittelgemisches abgestimmt. Er zerfällt dabei teilweise mit einer Halbwertszeit von 30 Minuten bis zu 10 Stunden. Der Initiator wird entweder im Monomeregemisch kalt gelöst oder aus Sicherheitsgründen während des Zulaufs getrennt zudosiert. Als Katalysatoren, die in organischen Lösmitteln löslich sind, werden 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Monomeren-Menge an Peroxiden und/oder Azoverbindungen zugesetzt. Als Peroxide werden beispielsweise verwendet Benzoylperoxid oder Di-tert-butylperoxid, Hydroperoxide wie tert-Butylhydroperoxid oder Cumylhydroperoxid, und Peroxide wie tert-Butylperacetoxy oder tert-Butylperbenzoat. Thermisch zerfallende Azoverbindungen sind beispielsweise 2,2'-Azobis-(2-cyanopropan), 1,1'-Azobis-cyclohexancarboximid oder 4,4'-Azobis-(4-cyanopentansäure). Durch den Einsatz von Reglern kann das Molekulargewicht in bekannter Weise herabgesetzt werden. Bevorzugt werden hierzu Mercaptane, halogenhaltige Verbindungen und andere radikalübertragende Substanzen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind n- oder tert-Dodecylmercaptan, Tetradecylmercaptan, pentaerythrit, tert-Butylthioresorcinol, Thioalkylacrylate, Mercaptessigsäure, Buten-1-ol oder dimeres α -Methylstyrol.

Um das emulsierte Poly(meth)acrylatharz in eine wässrige Lösung bzw. Dispersion überzuführen, werden die Carboxylgruppen neutralisiert und anschließend mit Wasser verdünnt. Als Neutralisationsmittel eignen sich Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Alkyl- oder Alkanolamine, sowie Aminoether oder auch quaternäre Ammoniumhydroxide. Beispiele hierfür sind Diethylamin, Triethylamin, Propylamin, Butylamin, Dimethylaminoethanol, Diisopropylamin, Triethanolamin, Triisopropylamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Dimethylamino-2-methylpropanol-1, Morpholin oder Methylmorpholin. Die Auswahl des Amin-Neutralisationsmittels beeinflusst die Stabilität der wässrigen Dispersion und muß dementsprechend geprüft werden. Aufgrund ihrer leichten Flüchtigkeit werden Ammoniak, Triethylamin, Dimethylaminoethanol und N-Methylmorpholin bevorzugt. Die obere Grenze der zugesetzten Aminmenge ergibt sich aus dem 100%igen Neutralisa-

tionsgrad der vorhandenen Carboxylgruppen. Die untere Grenze ist durch die Stabilität der hergestellten Dispersion bedingt. Der pH-Wert des neutralisierten Überzugsmittels soll etwa 6,5 bis 8,5 betragen. Liegt der pH-Wert zu niedrig, so treten Dispersierungsschwierigkeiten auf - das Harz fällt aus. Niedrig siedende Lösemittel können gegebenenfalls nach Neutralisation und Verdünnen mit Wasser durch Destillation unter Normaldruck oder im Vakuum entfernt werden.

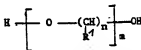
Als Komponente B) wird eine Polyurethandispersion verwendet. Diese ist bevorzugt anionisch und hat bevorzugt, bezogen auf ihren Festkörper, eine Säurezahl von 5 bis 50, besonders bevorzugt 10 bis 30. Die Herstellung dieser Dispersion erfolgt üblicherweise durch Kettenverlängerung eines Präpolymers mit endständigen Isocyanatgruppen, nach Neutralisation seiner Säuregruppen durch Emulgieren in Wasser mit Polyaminen und/oder Hydrazin. Hierbei werden entweder alle Isocyanatgruppen mit Diaminen umgesetzt oder es bleiben bei Verwendung von höheren Polyaminen oder entsprechenden Gemischen Aminstickstoffanteile mit reaktionsfähigem Wasserstoff übrig. Es werden bevorzugt hamstoffsgruppenhaltige Polyurethandispersion hergestellt. Mit Hilfe dieses Verfahrens entstehen Produkte mit verbesserter Dispersierbarkeit, d.h. die entstehenden Polyurethane sind in Wasser mit verhältnismäßig wenig sauren Salzgruppen dispergierbar und bilden eine aus feinen Teilchen bestehende organische Phase.

Die Herstellung des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymers kann durch Reaktion von Polyalkoholen mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 500 mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Temperaturen bis zu 150°C, bevorzugt 80 bis 130°C in organischem Lösemittel, die nicht mit Isocyanaten reagieren können erfolgen. Das Äquivalenzverhältnis von NCO zu OH-Gruppen liegt zwischen 1,5 und 1,0 zu 1,0, bevorzugt zwischen 1,4 und 1,2 zu 1. Die zur Herstellung des Präpolymers eingesetzten Polyole können niedermolekular und/oder hochmolekular sein, aber auch reaktionsträge anionische Gruppen enthalten.

Niedermolekulare Polyole ergeben ein härteres Polyurethan als höhermolekulare Polyole. Niedermolekulare Polyole haben ein Molekulargewicht von 80 bis zu etwa 400, und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Es werden dabei Mengen bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-% eingesetzt. Vorteilhaft sind die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propanediol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pa-

ntaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxyvalinsäure-neopentylglykolester, Hydroxyethylarsenat oder hydroxypropylarsenat, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen.

Um ein NCO-Präpolymers hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines höhermolekularen, inneren Polyole mit einer bevorzugten Hydroxylzahl von 30 bis 150 zugesetzt werden. Bis zu 87 Gew.-% des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyestern und/oder Polyethern mit einer Molmasse \bar{M}_n von 400 bis 5000 bestehen. Als hochmolekulare Polyole sind geeignet aliphatische Polyetherdiolle der allgemeinen Formel



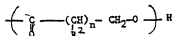
in der R¹ = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest ist, wobei n = 2 bis 8, bevorzugt 3 bis 4 und m = 2 bis 100, bevorzugt 8 bis 50 ist. Beispiele sind lineare oder verzweigte Polyetherdiolle wie Poly(oxyethylenglykole), Poly(oxypropylenglykole und/oder Poly(oxybutylenglykole). Die ausgewählten Polyetherdiolle sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiolle sind Poly(oxypropylenglykole im Molmassenbereich \bar{M}_n von 400 bis 3000.

Polyesterdiolle werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihre Anhydride mit organischen Diolen hergestellt oder lassen sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyester polyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäure mit einer höheren Vernetzung eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diöle können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diöle sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diöle bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und andere Diöle wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, zugesetzt werden. Die Säurekomponente des Polymeren besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 30,

bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise o-Phthal säure, Isophthal säure, Terephthal säure, Tetrahydrophthal säure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelinsäure, Sebazeinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptadecarbonsäure, Tetrachlorphthal säure und/oder Dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen beispielsweise Trimethylsilansäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend sein.

Erfindungsgemäß werden auch Polyesterdiöle eingesetzt, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel



aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 8 und der Substituent R¹ Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest.

Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecaensäure und/oder Hydroxyterephthal säure. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden



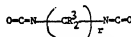
in der n und R² die bereits angegebene Bedeutung haben.

Für die Herstellung der Polyesterdiöle wird das unsubstituierte ε-Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propan diol, 1,4-Butandiol, Dimethylcyclohexan gestärkt. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten wie Ethylendiamin, Alkylalkanolamine oder auch Hamstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.

Als höhermolekulare Diöle eignen sich auch Polylactandiole, die durch Reaktion von beispielsweise ε-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Als typische multifunktionelle Isocyanate eignen sich aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomergemische von organischen Diisocyanaten. Als aromatische Diisocyanate eignen sich Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultravioletem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, sowie die Hydrisierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel



worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R³, das gleich oder verschieden sein kann, Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen darstellt. Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt sie wird nicht durch Gebildungen beeinträchtigt. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Dimerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Bistet von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden

Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So wird in die Komponente B) eine so große Säurezahl eingebaut, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu emulgieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure- oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den Hydroxylgruppen des Moleküls reagieren. Es werden dazu beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am α -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Polycle haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für solche Verbindungen sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besondere bevorzugte Gruppe von Dihydroxyalkansäuren sind die α,α -Dimethylalkansäuren, die durch die Strukturformel



gekennzeichnet sind, worin R = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylsehgäure, 2,2-Dimethylpropionsäure, 2,2-Dimethylbuttersäure und 2,2-Dimethylpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,β -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoinsäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure. Das Carboxylgruppen enthaltende Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.

Diese Dihydroxyalkansäure wird vor der Umsetzung mit Isocyanaten mindestens anteilmäßig mit einem tertiären Amin neutralisiert, um eine Reaktion mit den Isocyanaten zu vermeiden.

Die durch die Carboxylgruppen-Neutralisation in Satzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen



beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-% bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 6 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxyalkansäuren im unneutralisierten Präpolymeren ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10. Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 80, vorzugsweise bei 40 bezogen auf Feststoff.

Die erfindungsgemäß verwendeten NCO-Präpolymere können durch gleichzeitige Umsetzung des Polyols oder Polyol gemisches mit einem Diisocyanat-Überschuß hergestellt werden. Andererseits kann die Umsetzung auch in vorgeschriebener Reihenfolge stufenweise vorgenommen werden.

Beispiele sind in den DE 26 24 442 und DE 32 10 051 beschrieben. Die Reaktionstemperatur beträgt bis zu 150°C, wobei eine Temperatur im Bereich von 50 bis 130°C bevorzugt wird. Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis praktisch alle Hydroxylfunktionen umgesetzt sind.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO bezogen auf Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 18 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-%.

Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen durchgeführt werden. Um die Reaktionsintensität in flüssigen Zustand zu haben und eine bessere Temperaturkontrolle während der Reaktion zu ermöglichen, ist der Zusatz von organischen Lösungsmitteln, die keinen aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff enthalten, möglich. Verwendbare Lösungsmittel sind beispielsweise Dimethylformamid, Ester, Ether wie Diethylen glykol-dimethylether, Ketonester, Ketone wie Methyläthylketon und Aceton, mit Methoxygruppen substituierte Ketone wie Methoxyhexanon, Glykoletherester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffpyrrolidone wie N-Methylpyrrolidon, hydratisierte Furan, aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Gemische. Die Menge an Lösungsmittel kann in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer

Präpolymer-Lösung mit geeigneter Viskosität zurreichen. Meistens genügen 0,01 bis 15 Gew.-% Lösemittel, vorzugsweise 0,02 bis 8 Gew.-% Lösemittel bezogen auf den Festkörper. Siedet die gegebenenfalls nicht wasserlöslichen Lösemittel niedriger als das Wasser, so können sie nach der Herstellung der hamstoffhaltigen Polyurethan-Dispersion durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung schonend abdestilliert werden. Höher siedende Lösemittel sollten weitgehend wasserlöslich sein und verbleiben in der wässrigen Polyurethan-Dispersion, um das Zusammenfließen der Polymer-Teilchen während der Filmbildung zu erleichtern. Besonders bevorzugt wird als Lösemittel N-Methylmorpholidin, gegebenenfalls im Gemisch mit Ketonen, wie Methyl-ethylketon.

Die anionischen Gruppen des NCO-Präpolymeren werden mit einem tertiären Amin mindestens teilweise neutralisiert. Die dadurch geschaffene Zunahme der Dispergierbarkeit in Wasser reicht für eine unendliche Verdünnbarkeit aus. Sie reicht auch aus, um das neutralisierte hamstoffgruppenhaltige Polyurethan beständig zu dispergieren. Geeignete tertiäre Amine sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, N-Methylmorpholin. Das NCO-Präpolymer wird nach der Neutralisation mit Wasser verdünnt und ergibt dann eine feinteilige Dispersion. Kurz danach werden die noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Di- und/oder Polyaminen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen als Kettenverlängerer umgesetzt. Diese Reaktion führt zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung der Molmasse. Die Konkurrenzreaktion zwischen Amin und Wasser mit dem Isocyanat muß, um optimale Eigenschaften zu erhalten, gut abgestimmt (Zeit, Temperatur, Konzentration) und für eine reproduzierbare Produktion gut überwacht werden. Als Kettenverlängerer werden wasserlösliche Verbindungen bevorzugt, weil sie die Dispergierbarkeit des polymeren Endproduktes in Wasser erhöhen. Bevorzugt werden organische Diamine, weil sie in der Regel die höchste Molmasse aufbauen, ohne das Harz zu gelieren. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß das Verhältnis der Amino-Gruppen zu den Isocyanatgruppen zweckentsprechend gewählt wird. Die Menge des Kettenverlängerers wird von seiner Funktionalität, vom NCO-Gehalt des Präpolymeren und von der Dauer der Reaktion bestimmt. Das Verhältnis der reaktiven Aminogruppen im Kettenverlängerer zu den NCO-Gruppen im Präpolymeren sollte in der Regel geringer als 1:1 und vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 0,75:1 liegen. Die Anwesenheit von überschüssigem aktivem Wasserstoff, insbesondere in Form von primären Aminogruppen, kann zu Polymeren mit unerwünscht niedriger Molmasse führen.

Polyamine sind im wesentlichen Alkyl-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nennen Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethyldiamin-1,6, Trimethylhexamethyldiamin, Menthylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

Die Kettenverlängerung kann wenigstens teilweise mit einem Polyamin erfolgen, das mindestens drei Aminogruppen mit einem reaktionsfähigen Wasserstoff aufweist. Dieser Polyamin-Typ kann in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß nach der Verlingerung des Polymeren nicht umgesetzte Aminisocyanat-Atome mit 1 oder 2 reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vorliegen. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetraamin, Diisopropyltriämin und Dibutyltriämin. Bevorzugte Polyamine sind Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Diethylendiamin. Um ein Gelieren bei der Kettenverlängerung zu verhindern, können bei sehr hohem NCO-Gehalt auch kleine Anteile von Monaminen wie Ethylhexylamin zugesetzt werden.

Als Kettenverlängerer können auch Diamine verwendet werden, deren primäre Aminogruppe als Kation geschützt ist und die erst bei Anwesenheit von Wasser durch Abspaltung des Kations reaktiv sind. Die vorstehend definierten Komponenten A) und B) bilden die Bindemittel auf wässriger Basis der erfindungsgemäßen Überzugsmittel. Die erfindungsgemäßen wässrigen Überzugsmittel können durch Vermischen der Komponenten A) und B) erhalten werden. Die Komponente A) kann vor oder nach dem Vermischen neutralisiert werden. Das Neutralisieren ergibt eine ausreichende Wasser-Verdünnbarkeit. Zur Neutralisation können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Ammonoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropylamin, Morpholin, N-Alkylmorpholine, eingesetzt werden. Die Verdünnung mit Wasser, um die gewünschte Viskosität zu erzielen, erfolgt je nach dem zugesetzten Komponenten vor und/oder nach dem Vermischen der Komponenten A) und B).

Die erfindungsgemäßen wässrigen Überzugsmittel werden bevorzugt fertig pigmentiert. Als Farbstoffe können z.B. solche eingesetzt werden, wie sie in der deutschen Norm DIN 55944,

Blatt 1-4 vom November 1973, beschrieben sind. Es sind auch handelsübliche Pigmentpräparationen geeignet. Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind besonders geeignet zur Einarbeitung von Effektpigmenten, wie z.B. Metallpigmenten (z.B. Alubronzen) und/oder Perlglanzpigmenten und/oder Interferenzpigmenten, woraus hervorragende Effekte resultieren. Die Effektpigmente, wie die Metallpigmente bzw. Perlglanzpigmente können z.B. durch einfaches Vermischen in die wäßrigen Bindemittel eingearbeitet werden, gegebenenfalls durch anteilige Mitverwendung von Lösemitteln, Wasser, Dispergierhilfsmitteln und Verdickungsmitteln. Eine Vermahlung ist nicht nötig. Sollen farbige Metalleffekte oder Unifarbtöne erhalten werden, so ist ein vorheriges sorgfältiges Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente mit Anreibeharz, z.B. auf Perlmöhlen notwendig. Verwendbare Anreibeharze sind z.B. wasserverdünnbare Polyesterharze, Amin-Formaldehyd-Kondensationsharze, wie Melaminharze und/oder Acrylharze. Die Menge an zugesetztem Pastenharz sollte so klein wie möglich sein, jedoch können bei schlecht benetzbaren Pigmenten bis zu 20 Gew.-% des Bindemittels ersetzt werden. Ein günstiges Anreibeharz ist auch ein Mischpolymeres, das erheblich ist durch Umsetzung von

A) 80 bis 95 Gew.-% eines Copolymerisats

aus

a) 0,5 bis 40 Gew.-% N,N-Di-C₁₂₋₁₈-alkylamino-C₁₂₋₁₈-alkyl(meth)acrylamide und/oder einem Gemisch von N,N-Di-C₁₂₋₁₈-alkylamino-C₁₂₋₁₈-alkyl(meth)acrylaten und Neobutylisierte (Meth)acrylamide und/oder (Meth)acrylamid, wobei das Verhältnis der Amino(meth)acrylate zu den Amino(meth)acrylaten 1:2 bis 2:1 sein soll.

b) 10 bis 40 Gew.-% Hydroxy-C₂₋₆-alkyl(meth)acrylate,

c) 20 bis 89,5 Gew.-% copolymerisierbare „ β -olefinisch ungesättigte Verbindungen und

B) 5 bis 20 Gew.-% eines unverkappte und gegebenenfalls auch verkappte Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das Äuret-, Urethan- oder Isocyanurat-Gruppen aufweist.

Seine Herstellung wird in der Patentanmeldung der gleichen Anmelderin mit der Bezeichnung "Pigmentdispersion und deren Verwendung" (DE-OS 38 28 123.8) mit dem gleichen Anmeldeläger wie die vorliegende Anmeldung beschrieben.

Besonders geeignet und bevorzugt als Anreibeharz für Pigmente ist auch das Harz, wie es in der erfindungsgemäßen Komponente A) beschrieben wird. Falls das Harz der Komponente A) als Anreibeharz verwendet wird, können hierzu Teile der Komponente A) verwendet werden; es ist jedoch auch möglich, zusätzliche Mengen der Komponente A) als Anreibeharz einzusetzen. Die Verwendung der Komponente A) als Anreibeharz

erfolgt bevorzugt nach Anneutralisieren und Anverdünnen mit Wasser. Es ist von besonderer Bedeutung, die hierdurch auf die Verwendung eines meist niedermolekularen Fremdbindemittels verzichtet werden kann, das möglicherweise die Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln erhaltenen Lackfilme verfälschen könnte.

Weiterhin können den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln übliche rheologische anorganische oder organische Additive zugesetzt werden. So wirken als Verdicker beispielsweise wasserlösliche Celluloseester wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose, wie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxilierte Polyurethane oder Polyacrylate. Besonders bevorzugt werden carboxygruppenenthaltende Polyacrylat-Copolymere mit einer Säurezahl von 60 bis 780, bevorzugt 200 bis 500, die auch zur Benetzung der Metalleffektpigmente verwendet werden können. Lösemittel und Neutralisationsmittel, wie sie beispielsweise für die Poly(meth)acrylharze vorsehend beschrieben werden, können zur Korrektur der rheologischen Eigenschaften sowie der pH-Werte und zur Verbesserung der Lagerstabilität den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten einen möglichst niedrigen Anteil an organischen Lösemitteln. Ihr Anteil liegt beispielsweise unter 15 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel weisen im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 10 bis 60 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck des Überzugsmittels. Für Metalllacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 10 bis 25 Gew.-%. Für unifarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 15 bis 60 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel können bereits bei niedrigen Temperaturen physikalisch getrocknet werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren. Es können jedoch auch übliche Vernetzungsmittel zugesetzt werden, wie beispielsweise Formaldehydkondensationsprodukte, z.B. Melaminharze und/oder blockierte Isocyanate. Die Härtung kann auch nach Schichten mit einem üblichen Klarlack erfolgen, wobei vorgetrocknet oder bevorzugt naß in naß gearbeitet werden kann. Bei Verwendung von Zweikomponenten-Klarlacken (z.B. Acryl-isocyanat und/oder Polyester-isocyanat) werden bereits bei geringen Härtungstemperaturen besonders günstige Eigenschaften hinsichtlich Wasserfestig-

keit, Steinschlagbeständigkeit, Haftung und Witterungsstabilität erzielt. Derartige Härtungstemperaturen liegen z.B. bei 80 bis 130°C. Mit einem Einkomponenten-Klarlack sind Temperaturen über 120°C bevorzugt.

Die Schichtdicken liegen bevorzugt bei 10 bis 30 µm Trockendicke für die Überzüge aus den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln und bei 30 bis 60 µm bei zusätzlicher Verwendung eines Klarlackes. Bevorzugt werden erfindungsgemäße "High-solids" als klare Decklacke verwendet. Die Beschichtung mit Klarlack ist nicht unbedingt erforderlich. Sie ist besonders günstig in der Kraftfahrzeugindustrie. Als wasserverdünnbarer Klarlack kann auch das Polymerisationsharz A) in Kombination mit geeigneten Vernetzungsmitteln verwendet werden.

Durch Einsatz nicht vernetzter Bindemittel wird mit den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln ein guter Verlauf erzielt, was zu glatten Oberflächen führt. Darüber hinaus wird die Bronzeausrichtung bei Metall-Lacken verbessert. Die Wasserfestigkeit der erzielten Überzüge ist ausgezeichnet. Bei Verwendung auf dem Kraftfahrzeugsektor erzielt man eine ausgezeichnete Steinschlagbeständigkeit.

Die erfindungsgemäßen wasserhaltigen und wasserverdünnbaren Überzüge weisen den Vorteil auf, daß sie nicht vergilben. Sie können sowohl als Basis- als auch als Decklacke verwendet werden. Bevorzugt ist dabei die Verwendung als Basislack, wobei diese Basislacke nach einer Vortrocknung mit einem klaren Decklack überlackiert werden können und beide Schichten dann gemeinsam getrocknet (eingebrannt) werden können. Als klare Decklacke können sowohl die bekannten üblichen Lösungsmittelhaltigen Lacke, z.B. Einkomponenten- und Zweikomponenten-Klarlacke (und hier besonders die Zweikomponenten-High-solid-Typen), als auch wasserverdünnbare Klarlacke eingesetzt werden. Mit den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln wird auf den verschiedensten Untergründen eine gute Haftung erzielt. Gegenstand der Erfindung ist demgemäß auch die Verwendung der wäßrigen Überzugsmittel zur Herstellung eines Überzuges auf einem Substrat durch Auftrag auf die Oberfläche des Substrats, gegebenenfalls Übersichten mit einem in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln gelösten Klarlack und Erwärmen auf Temperaturen von 80 bis 150°C. Substrate sind die üblichen mit Überzugsmitteln dieser Gattung beschichtete Gegenstände, insbesondere Kraftfahrzeugteile, die auch bereits mit einer Grundierung oder einem Füller beschichtet sein können.

Der Lackauftrag kann nach den üblichen in der Lackindustrie gebräuchlichen Methoden erfolgen, wie z.B. durch Spritzen, Räkeln, Tauchen, Walzen, wobei besonders die Möglichkeit des elektrostatischen Spritzens, wie eingangs erwähnt, auf sogenannten Hochrotationsglocken, zu nennen ist.

Herstellungsbispiel 1

Hydroxygruppenhaltiges Polymerisattharz A1 912 g Butoxyethanol werden in einem Dreihalskolben unter Rückflußkühlung und Inertgas-Atmosphäre auf 130°C erwärmt und dann mit Hilfe eines Tropftrichters innerhalb von 3 Stunden unter gutem Rühren ein Gemisch aus

60 g	Acrylsäure
165 g	Hydroxyethylacrylat
145 g	n-Butylacrylat
50 g	Isobutylacrylat
550 g	Methylmethacrylat
20 g	Butandiolacrylat
6 g	tert-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat

unter Halten der Reaktionstemperatur von 130°C langsam zugegeben. Es wird zweimal mit tert-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat im Abstand von 2 Stunden nachtrifft und dann das Harz auspolymerisiert.

Endwerte:
Festkörper: 50,4 Gew.-% (30 min Erwärmen auf 180°C)

Säurezahl: 48 mg KOH pro g Festharz

Viskosität: 21 Pa·s bei Festkörper

Ein Tyndall-Effekt des neutralisierten, mit Wasser auf 15% verdünnten Harzes unter Verwendung von unpolarisiertem monochromatischem Laserlicht verläuft negativ.

Hydroxygruppenhaltiges Polymerisattharz A2

Herstellung wie A1, jedoch bei 120°C mit folgender Zusammensetzung

1927 g	Butoxyethanol
92 g	Methacrylsäure
331 g	Hydroxypropylacrylat
462 g	Isobutylacrylat
1134 g	Methylmethacrylat
34 g	Hexandiolacrylat
14 g	tert-Butyl-peroxy-2-ethoxyhexanoat

Endwerte:
Festkörper: 51,8 Gew.-% (30 min bei 180°C)

Säurezahl: 29 mg KOH pro g Festharz

Viskosität: 28 Pa·s bei Festkörper

Tyndall-Effekt: negativ

Herstellungsbispiel 2

Wäßrige Polyurethan-Dispersion B

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Heizung und Rückflußkühler werden 250 g eines linearen Polyesters (aufgebaut aus Adipinsäure, Isophthalsäure, Hexandiol; OH-Zahl 77, Säurezahl 10) mit 80 g Methylthylketon und 53,3 g N-Methylpyrrolidon auf 70°C erwärmt und bei dieser Temperatur 74 g hydriertes Bisphenol A sowie 28,3 g Dimethylpropionsäure zugesetzt. Der Ansatz wird auf 120°C erwärmt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden bei 70°C 146,7 g Hexamethylendiisocyanat zugesetzt. Nach einer exothermen Phase (Temperatur <90°C) wird der Ansatz so lange bei 75°C gehalten, bis die Restisocyanatzahlwerte kleiner als 1,8 sind. Die warme Harzmischung wird in 891 g antionisiertes Wasser und 23,5 g Triethylamin unter starkem Rühren dispergiert. 5 min nach Ende der Harzzugabe werden 10,5 g Propylendiamin-1,3 in 75 g antionisiertes Wasser zugesetzt und der Ansatz noch 1 Stunde gerührt.

Es resultierte eine durchscheinende wäßrige Dispersion mit folgenden Kenndaten:

Feststoffgehalt: 30 %
Viskosität (20°C): 109 mPaes
pH-Wert: 8,8
Säurezahl: 27 (mg KOH pro g Festharz)

BEISPIEL 1

Herstellung eines Metall-Basislackes

1000 g des in Herstellungsbeispiel 1 benannten Polyacrylharzes A1 werden unter Rühren mit Ammoniak und Wasser in solchen Mengen versehen, daß ein Festkörper von 20% und ein pH-Wert von 7,3 resultiert. Diese Lösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen und, wenn notwendig, mit Ammoniak auf pH 7,3 nachgestellt.

Parallel hierzu werden 40 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze mit 65% Aluminiumbestandteil mit einem Gemisch aus 10 g Wasser und 14 Butyläthanol angelöst.

Zu 64 g der vorstehend beschriebenen Bronzeanteile (B.R. man unter Rühren (ca 800 U/min) ein Gemisch aus 434 g der vorstehend beschriebenen Polyacrylharz-Lösung, 137 g vollentsalztes Wasser und 4 g Ammoniak über 15 min verteilt gleichmäßig zulißen. Anschließend wird weitere 15 min gerührt.

Anschließend werden 124g einer im Handel erhältlichen Polyurethandispersion mit 30% Festkörper und danach 237 g einer 3,4%igen handelsüblichen Verdickungslösung auf Basis einer Polyacrylstdispersion unter Rühren zugegeben und mit Ammoniak auf einen pH-Wert zwischen 7,3 und 7,5 eingestellt.

BEISPIEL 2

Lackaufbau in Metallic

Auf ein zinkphosphatisiertes Karosserieleb, das mit einem Elektrotauchgrund und einem Füller lackiert wurde, werden mit einer Fließbecherpistole sowie des nach Beispiel 1 beschriebenen Metall-Basislackes aufgebracht, daß nach dem Trocknen von 5 min bei 20°C und zusätzlich 5 min bei 80°C eine Trockenfilmatärke von etwa 15 µm verbleibt. Danach wird mit einem handelsüblichen Klarlack (z.B. Zweikomponentenlack, High-solid) überlackiert und 30 min bei 130°C eingebrannt. Die Trockenfilmatärke des Klarlackes beträgt ca. 40 µm. Die so erhaltene Lackoberfläche weist einen feinen gleichmäßigen hellen Metalleffekt auf. Der Lackfilm wird bis zum Füller mit einem feinen Messer mit dem sogenannten Leiterschnitt versehen und achtmal nach der sogenannten Klebebandabrießmethode getestet. Es wird kein Haftungsverlust vermerkt. Eine weitere, wie oben beschrieben, hergestellte Testplatte wird 120 Stunden in 40°C warmem Wasser gelagert. Nach einer Rekonditionierungsphase von 1 Stunde ist der Lackfilm frei von Blasen, ohne Krümelung und ohne Vermittlung.

BEISPIEL 3

Herstellung einer Tönepaste

Das in Herstellungsbeispiel 1 beschriebene Polyacrylharz A2 wird mit Ammoniak und Wasser in solchen Maße versetzt, daß ein Festkörpergehalt von 38% und ein pH-Wert von 8,0 resultieren. 485 g dieser Harzlösung werden mit 155 g eines organischen Klopentabestoffs (Scharlach GO, transparent, der Firma Hoechst) und 380 g vollentsalztem Wasser 15 min im Disolver bei 21 ml/sec vordispersiert und anschließend 90 min auf einer Perlmühle bei Temperaturen um 60°C vermahlen. Diese Farbpaste weist eine hohe Transparenz auf und eignet sich hervorragend zum Tönen von wasserverdünnbaren Metall-Basislacken.

BEISPIEL 4**Herstellung eines weißen Grundlackes**

745 g des in Herstellungsbeispiel 1 beschriebenen Polyacrylatharzes A1 werden mit Ammoniak und Wasser in solchen Mengen versetzt, daß ein Festkörper von 37,2 Gew.-% und ein pH-Wert von 8,0 resultieren.

In 400 g dieser Polyacrylatharz-Lösung werden unter dem Disolver 80 g Wasser, 20 g einer 50%igen Lösung eines symmetrischen Acetylen-glykols in Butylglykol und 300 g Titandioxid eingearbeitet und 10 min bei 21 m/sec dispergiert. Nach dem Ruhen über Nacht wird diese Mischung 20 min bei Temperaturen um 40°C auf einer Perlmühle dispergiert und auf 800 g Mahlgut bezogen mit weiteren 150 g der vorgeschriebenen 37,2%igen Polyacrylatharz-Lösung und 50 g Wasser versetzt. Das weitere werden unter Rühren 400 g der im Herstellungsbeispiel 2 beschriebenen Polyurethandispersion B zugegeben und anschließend mit vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität von 21 DIN-4-sec eingestellt.

Dieser weiße Basecoat wird mittels Fließbohrerplatte auf ein mit einem Füller versehenes zinkphosphatisiertes Normblech mit einer Trockenfilmdicke von etwa 30 µm aufgebracht und 5 min bei Raumtemperatur und 5 min bei 80°C getrocknet. Anschließend wird mit einem lösungsmittelhaltigen Zweikomponenten-Klarlack (High-solid) überlackiert und 30 min bei 130°C eingebrannt. Es resultiert ein rein weißer hochglänzender Lackfilm.

BEISPIEL 5**Herstellung eines Metalllo-Basislackes**

Die in Herstellungsbeispiel 2 benannte Polyurethandispersion B wird mit vollentsalztem Wasser auf einen Festkörper von 20% verdünnt. 450 g dieser 20%igen Dispersion werden mit 420 g der in Herstellungsbeispiel 1 benannten Polyacrylatharz-Lösung A1 unter Zugabe von 170 g vollentsalztem Wasser mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 7,9 gestellt und mit weiteren 417 g vollentsalztem Wasser verdünnt.

40 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze mit 88% Aluminiumbestandteil werden mit einem Gemisch aus 10 g vollentsalztem Wasser und 14 g Butoxyethanol angepast.

Zu 64 g dieser Bronzepaste läßt man unter Rühren 820 g der vorstehenden Bindemittelmischung über 15 min verteilt gleichmäßig zutreffen. Anschließend rührt man noch weitere 15 min bei etwa 800 U/min. Dann läßt man unter Rühren ein

Gemisch aus 280 g vollentsalztem Wasser und 27 g eines handelsüblichen Verdickers mit 30% Festkörper auf Basis einer Polycrylsäuredispersion einfließen und rührt weitere 15 min. Dabei wird gegebenenfalls mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 7,3 bis 7,8 nachgestellt und mit vollentsalztem Wasser auf eine Spritzviskosität von etwa 25 DIN-4-sec eingestellt. Dieser Metalllo-Grundlack wird mit einer Fließbohrerplatte auf eine Radkappe aus Polyamid so verspritzt, daß eine Trockenfilmdicke von etwa 15 µm resultiert. Nach Ablüthen (etwa 5 min bei Raumtemperatur) und 5 min Trocknen bei 80°C, wird nach Abkühlen mit einem konventionellen lösungsmittelhaltigen Klarlack (Zweikomponenten-High-solid) in einer Schichtstärke von etwa 40 µm Trockenfilm überlackiert und 45 min bei 80°C getrocknet. Es resultiert ein hochglänzender Metallloeffektüberzug.

Ansprüche

1. Wässriges Überzugsmittel, enthaltend ein filmbildendes Material auf der Basis wasser-
verdünnbarer Bindemittel, die ein Gemisch aus

A) 80 bis 40 Gew.-% hydroxygruppenhaltigem Polymerisattharz mit
a) einer zahlenmittleren Molmasse von 10 000 bis 500 000,

b) einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +150°C,

c) einer Säurezahl von 0 bis 60 (mgKOH pro g Festharz),

d) einer Hydroxylzahl von 80 bis 250 (mgKOH pro g Festharz) und

e) einer Viskosität von 5 bis 100 Paes (gemessen an einer 50% Lösung in Butoxyethanol bei 25°C) und

B) 10 bis 80 Gew.-% Polyurethandispersion enthalten, wobei sich die Mengenanteile von A) und B) auf deren Festkörperanteil beziehen und ihre Summe stets 100% beträgt, sowie Pigmente und gegebenenfalls übliche Lösemittel, Hilfs- und Zusatzstoffe.

2. Wässriges Überzugsmittel nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) erhältlich ist durch radikalische Polymerisation von

a) 0 bis 12 Gew.-% α,β -ungesättigten Carbonsäuren,

b) 10 bis 85 Gew.-% einpolymerisierbaren hydroxygruppenhaltigen Monomeren,

c) 0,1 bis 7 Gew.-% polyungesättigten Monomeren,

d) 18 bis 60 Gew.-% monofunktionellen Monomeren, die außer einer Doppelbindung keine weiteren reaktiven Gruppen enthalten.

3. Verfahren zur Herstellung eines metallischen und/oder nicht-metallischen Effektpigments enthaltenden Überzugsmittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponente A) und B) in den im Anspruch 1 angegebenen Mengenanteilen mit den metallischen und/oder nicht-metallischen Effektpigmenten und gegebenenfalls einem oder mehreren farbgebenden Pigmenten vermischt, wobei die farbgebenden Pigmente in einem Teil der Komponente A) oder einem anderen Anzeibeharz angerieben sind.

4. Verfahren zur Herstellung eines farbpigmenthaltigen Überzugsmittels nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der Komponente A) oder ein anderes Anzeibeharz mit einem farbgebenden Pigment anreibt und in beliebiger Reihenfolge mit der Komponente A) bzw. dem Rest der Komponente A) und der Komponente B) oder einem Gemisch daraus, sowie gegebenenfalls einem oder mehreren metallischen oder nicht-metallischen Effektpigmenten vermischt, wobei die Mengenanteile der Komponente A) und B) gemäß Anspruch 1 eingehalten werden.

5. Verwendung der wäßrigen Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung eines Überzugs auf einem Substrat durch Auftrag auf die Oberfläche des Substrats, gegebenenfalls Übersichten mit einem in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln gelösten Kälack und Erwärmen auf Temperaturen von 60 bis 150°C.